



НОРКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ГЕМ-ДИТИОЛАТОВ
ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-О-БЕНЗОХИНОНА. НОВЫЕ
ХИНОНЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ**

Специальности

1.4.3. – Органическая химия (Химические науки)

1.4.8. – Химия элементарноорганических соединений (Химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научные руководители:

ЧЕРКАСОВ Владимир Кузьмич

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией, металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

КУРОПАТОВ Вячеслав Александрович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Официальные оппоненты:

БЕЛОГЛАЗКИНА Елена Кимовна

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Органическая химия» Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

СМОЛЯНИНОВ Иван Владимирович

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 28.09.2022 в 14-00

на заседании диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к.2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1261> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Доктор химических наук, профессор



А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из перспективных направлений повышения эффективности вычислительных процессов в настоящее время представляется их перевод на молекулярный уровень. В связи с этим ведутся активные поиски систем, способных быть использованными в качестве молекулярных устройств. Очевидно, что машинную логику можно реализовать на молекулярных системах, демонстрирующих би(мульти)стабильность. В этом смысле о-хиноны как редокс-активные соединения представляются весьма перспективными объектами для изучения. Введение дополнительных групп в молекулу о-хинонов должно способствовать расширению функционала молекулы, в том числе обеспечить оптимальные параметры изменения и контроля состояний и создать возможности для структурирования (упорядочивания) молекул при конструировании устройств. Управление редокс состоянием молекулы является одним из вариантов контроля электронного и спинового состояния молекулы. Тетратиафульвалены (ТТФ), а также различные производные 1,3-дитиол-2-илиденов известны в качестве донорных фрагментов, в связи с чем востребованы при синтезе различных систем донор-акцептор, донор-акцептор-донор, акцептор-донор-акцептор и т.д. Плоская структура ТТФ, а также межмолекулярные контакты S...S имеют значительный потенциал для организации сильных межмолекулярных взаимодействий. Известно, что на системах ТТФ•TCNQ удалось обнаружить признаки сверхпроводимости. Использование 1,3-дитиол-2-илиденовых производных для функционализации стерически экранированных о-хинонов весьма перспективно с точки зрения создания новых диоксоленовых лигандов, проявляющих свойство би(мульти)стабильности.

Степень разработанности темы. К настоящему времени описано значительное количество 1,3-дитиол-2-илиденовых производных, аннелированных к скелету п-бензо- и п-нафтохинонов. Однако, в случае стерически-экранированных был синтезирован сравнительно небольшой ряд о-бензохинонов аннелированных 1,3-дитиольным циклом.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке способов функционализации стерически-экранированных о-бензохинонов группами, способными к координации дополнительных металлоцентров, редокс-активными

фрагментами с использованием 1,3-дитиол-2-илиденового спейсера в качестве связующего звена с последующим изучением координационной активности новых соединений как лигандов.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Изучение особенностей взаимодействия хлорированных о-бензохинонов с солями производных дитиокарбоновых кислот и гем-дитиолатов. Синтез новых производных о-бензохинонов и поиск оптимальных условий проведения реакций.
- 2) Всестороннее изучение физико-химических свойств полученных соединений с использованием современных методов исследований.
- 3) Синтез и изучение строения и свойств о-диоксоленовых комплексов на основе новых о-бензохинонов.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

-Получен новый ряд редокс-активных лигандов, содержащих в своем составе 1,3-дитиол-2-илиденовый фрагмент, функционализированный различными группами, которые можно рассматривать в качестве дополнительного координационного сайта.

-Разработана и оптимизирована эффективная методика получения стерически-экранированных о-бензохинонов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом и обладающих жесткой геометрией.

-Впервые получены и структурно охарактеризованы бензотиетные производные, устойчивые в растворе и твердом состоянии при нормальных условиях.

-Получены о-диоксоленовые комплексы Ni, Co, Cu, Dy на основе новых производных о-бензохинонов. По данным РСА продемонстрировано наличие π - π стекинг-взаимодействий между фрагментами 1,3-дитиольных фрагментов в полученных комплексах.

Объекты и методы исследования. Хлорированные производные 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона, а также производные 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона, аннелированные 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом по 4 и 5 положениям. В результате проведенных исследований было получено 24 новых соединения. Синтезировано и охарактеризовано 6 металлокомплексов. Для идентификации соединений и исследования их строения использовались следующие физико-

химические методы исследования: ЯМР-, ИК-, УФ- ЭПР-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, измерения статической и динамической магнитной восприимчивости, РСА.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез стерически-экранированных о-бензохинонов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым и тиетным фрагментами по реакции хлорированных 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинонов с геминальными дитиолатами и солями дитиокарбоновых кислот;
- Результаты исследования электрохимических свойств полученных о-хинонов;
- Оценка распределения спиновой плотности в моновосстановленных парамагнитных производных полученных о-хинонов;
- Синтез и изучение строения диоксоленовых комплексов Ni, Co, Cu, Dy с использованием полученных о-хинонов в качестве лигандов;

Личный вклад автора.

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с д.х.н. Куропатовым В. А., а также научными руководителями и соавторами работ. Рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А. В., к.х.н. Барановым Е. В. и к.х.н. Румянцевым Р. В., Козловой Е.А. (ИМХ РАН). Регистрация и интерпретация спектров ЭПР проводилась совместно с д.х.н. Куропатовым В. А. (ИМХ РАН). ЯМР-спектры регистрировались к.х.н. Шавыриным А. С. (ИМХ РАН) и лично автором. ИК-спектры записаны д.х.н. Кузнецовой О. В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н. М. (ИМХ РАН). УФ-спектры регистрировались к.х.н. Лопатиной Т. И. (ИМХ РАН). Регистрация данных циклической вольтамперометрии проводилась к.х.н. Арсеньевым М. В. и Челноковым Е. А.(ИМХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 6 сборниках тезисов. Результаты исследований были представлены на следующих конференциях:

- Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP 2018»;
- 24-я Нижегородская сессия молодых ученых;
- Международная конференция Markovnikov Congress on Organic Chemistry 2019 г.;

- Международная конференция Organometallic Chemistry Around the World 2019 г.;
- Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения 2020»;
- IX Международная конференция "ВЫСОКОСПИНОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ" 2021 г.;

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 167 наименований. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста и включает 5 таблиц, 127 схем и 58 рисунков.

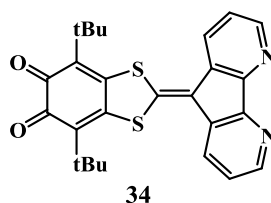
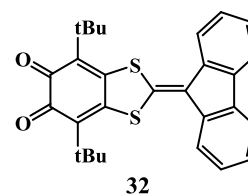
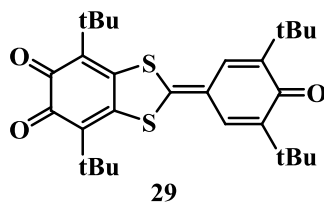
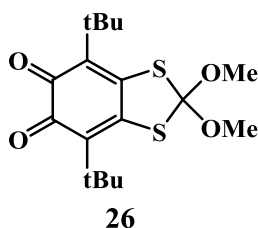
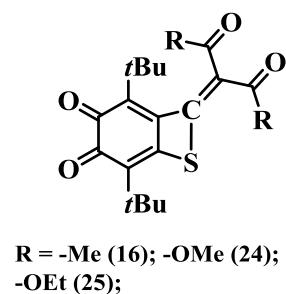
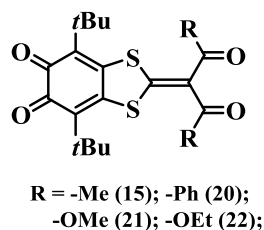
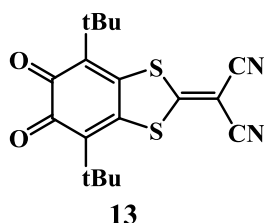
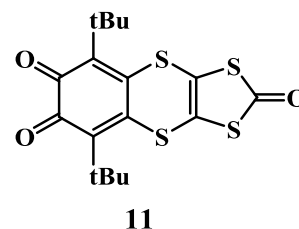
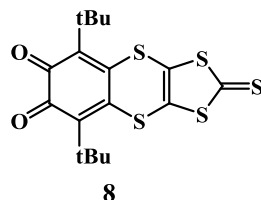
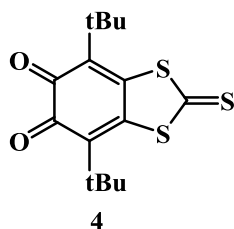
Соответствие диссертации паспорту специальностей. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспортам специальности 1.4.3 – «органическая химия» в п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», в п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», в п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»». 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство»

Работа выполнена в рамках государственного задания (Пункт программы ФНИ №44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи, реакционная способность и механизмы реакции основных классов химических соединений»), а также при поддержке грантов РФФИ (19-53-15007 НЦНИ_a, 18-43-520025 p_a, 19-29-08039 мк), РНФ (14-03-01296).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Синтез производных о-бензохинона, содержащих 1,3-дитиол-2-тионовый фрагмент.

о-Бензохиноны, синтезированные в данной работе.



Для аннелирования о-бензохинонового скелета 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом среди прочих наиболее предпочтительными представляются следующие способы: а) использование 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона в реакции с солями дитиокарбоновых кислот; б) взаимодействие 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с гем-дитиолатами (Схема 1). Оба метода имеют свои особенности и недостатки, связанные с природой субстратов и выбор метода в каждом случае индивидуален. Ранее уже были изучены реакции 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с солями дитиокарбоновых кислот, с целью увеличения разнообразия функциональных групп, находящихся в 2-положении

аннелированного дитиольного цикла, мы подробно исследовали возможности второго метода.

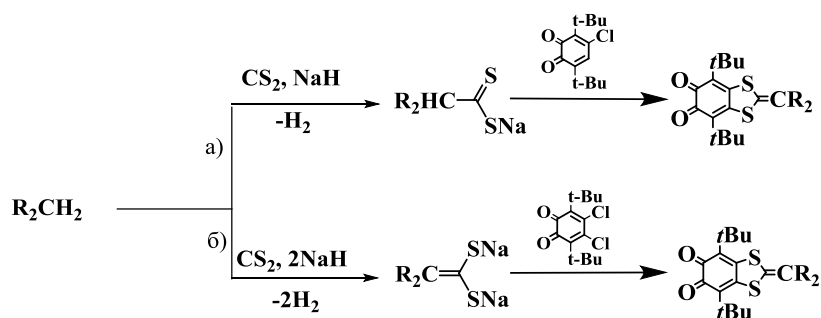


Схема 1

Реакция 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с Na_2CS_3 приводит к получению аннелированного 1,3-дитиол-2-тиокарбонильного производного **4**. (Схема 2). Оптимизация условий синтеза, проведённая в ходе выполнения работы на примере соединения **4**, показала, что наибольшая эффективность достигается при использовании ДМФА в качестве растворителя.

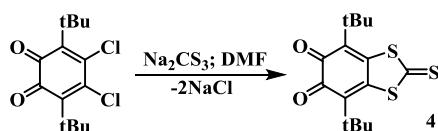


Схема 2

Тиокарбонильная группа в соединении **4** устойчива к действию восстанавливающих агентов, таких, как дитионит натрия, гидразин гидрат, боргидрид натрия. Все они превращают о-хинон **4** в пирокатехин **5**, не затрагивая тиокарбонильной группы (Схема 3). Более жесткое восстановление в кислых условиях при помощи металлического цинка в уксусной кислоте разрушает бициклическую систему и приводит к образованию 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина. (Схема 3) Тиокарбонильный фрагмент в соединении **4** можно превратить в соответствующий карбонильный (продукт **6**) действием ацетата ртути (II), подобно другим 1,3-дитиол-2-тион производным (Схема 3).

1,3-дитиол-2-тиокарбонильный фрагмент в соединении **4** представляет интерес как потенциальный синтон в реакциях получения тетратиафульваленовых производных при действии триалкилфосфитов. Ранее было установлено, что карбонильный фрагмент в дитиольном цикле соединения **6** обладает низкой реакционной способностью и не вступает в реакцию с триалкилфосфитами.

Соединение **4** ведет себя аналогичным образом: триметилфосфит присоединяется по диоксоленовому сайту с образованием диоксафосфоланового производного **7**, при этом тиокарбонильный фрагмент в реакцию не вступает, несмотря на присутствие большого избытка триметилфосфита в реакционной смеси. (Схема 3)

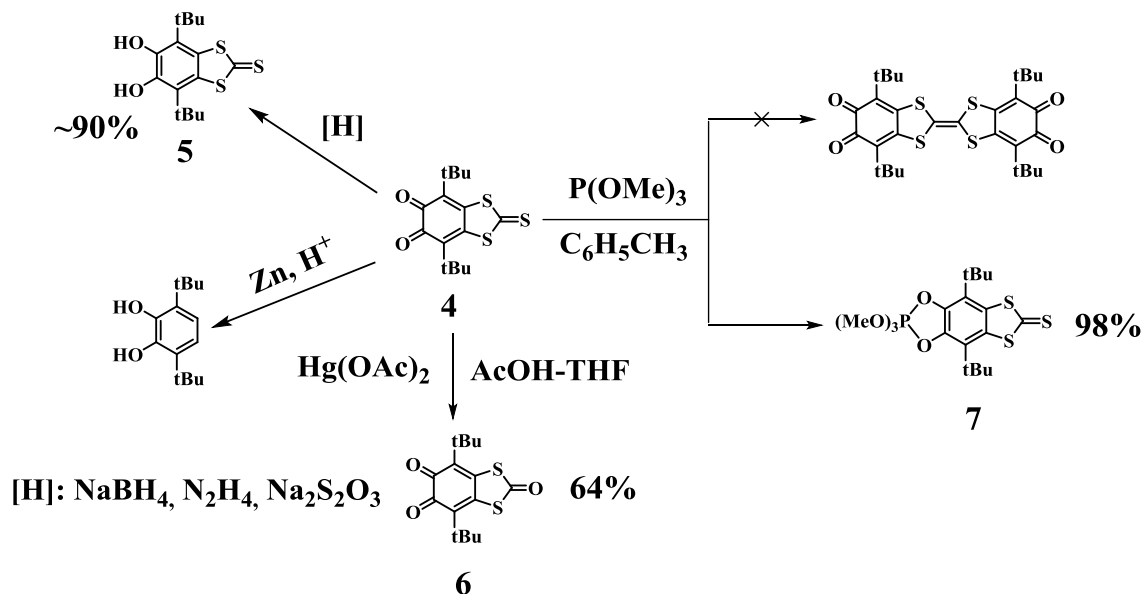


Схема 3

2. Получение о-бензохинонов, аннелированных 4,5-дитио-1,3-дитиольным фрагментом (DMIT)

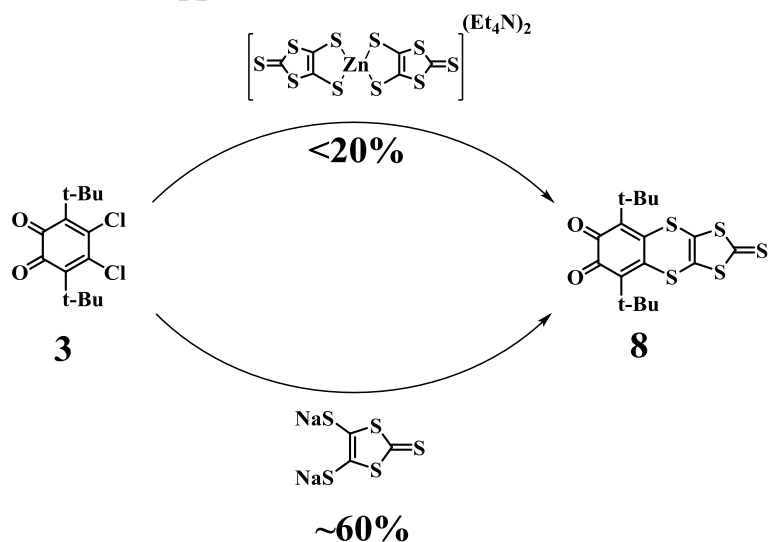


Схема 4

По реакции 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с $TEA_2[Zn(dmit)_2]$ осуществлен синтез соединения **8** (Схема 4). По данным РСА, шестичленный углеродный цикл в хиноне **8** имеет сильные внутримолекулярные искажения, что

связано со стерическими взаимодействиями трет-бутильных групп с атомами серы дитиинового кольца и с атомами кислорода карбонильных групп.

Соединение **11** было получено по реакции хинона **8** с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

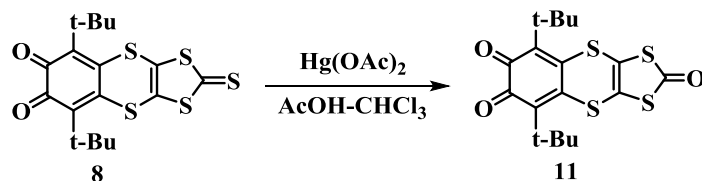


Схема 5

Хиноны **8** и **11** были выделены в виде красно-коричневых кристаллов (Рисунок 1). Фрагменты пятичленных циклов в обоих соединениях практически плоские. Значительный излом плоскости шестичленного цикла по линии, соединяющей атомы серы, характерен для всех известных соединений, где фрагмент dmit аннелирован с циклическим фрагментом.

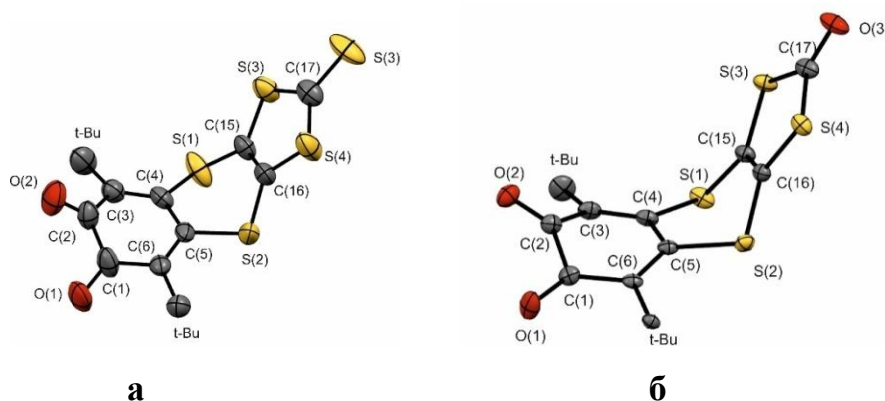


Рисунок 1. Молекулярное строение соединений **8** (а) и **11** (б).

3. Получение о-бензохинонов на основе алифатических гем-дитиолатов

Одной из целей проведения данной работы было получение о-хинонов, функционализированных дополнительными координационно-способными сайтами. В частности, рассматривалась возможность введения β -дикетонатной функции в молекулу о-хинона.

В ходе проведения работы нами были подобраны оптимальные условия синтеза геминальных дитиолатов щелочных металлов из β -дикетонатов, что позволило увеличить выходы целевых аннелированных продуктов.

При проведении реакции 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с гем-дитиолатом, содержащим ацетилацетоновый фрагмент, помимо хинона **15**,

происходит образование тиетного аддукта **16** (Схема 6.). С целью установления закономерностей протекания реакций с другими гем-дителиатами, мы синтезировали несколько таких дителиатов из различных β -дикетонатов. Тиетные производные **24** и **25** удалось выделить только в реакциях с гем-дителиатами эфиров малононой кислоты **18** и **19** (Схема 6.).

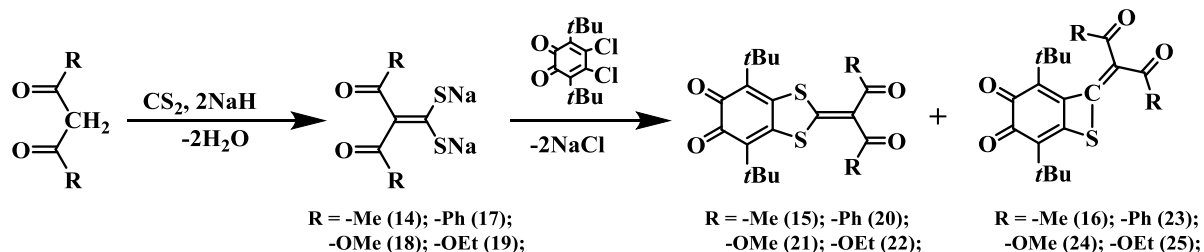


Схема 6

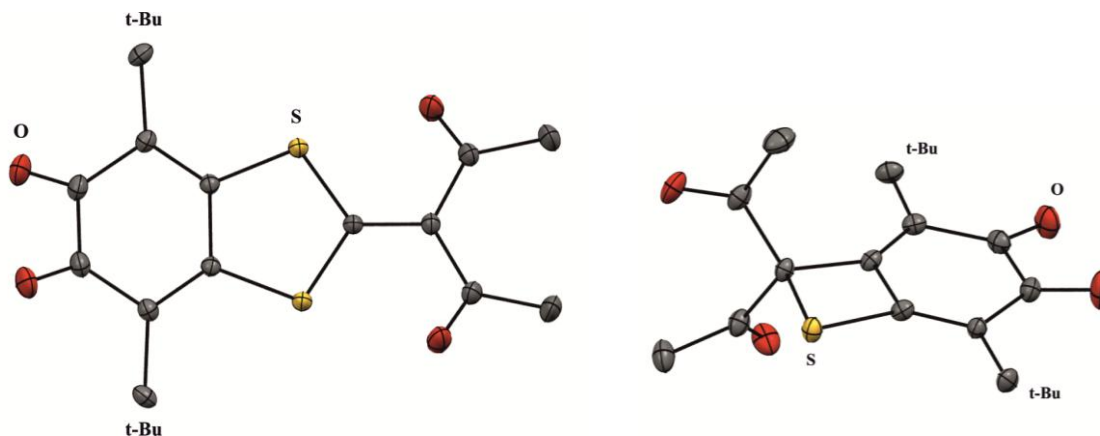


Рисунок. 2. Молекулярное строение соединений **15** (слева) и **16** (справа)

4. Получение о-бензохинонов на основе ароматических гем-дителиатов

о-Хинон **29** получен по реакции 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с гем-дителиатным производным, которое синтезировано из 2,6-ди-трет-бутил-фенола (Схема 7). Кроме продукта **29** из реакционной смеси также были выделены дифенохинон **30** и тритиолан **31**.

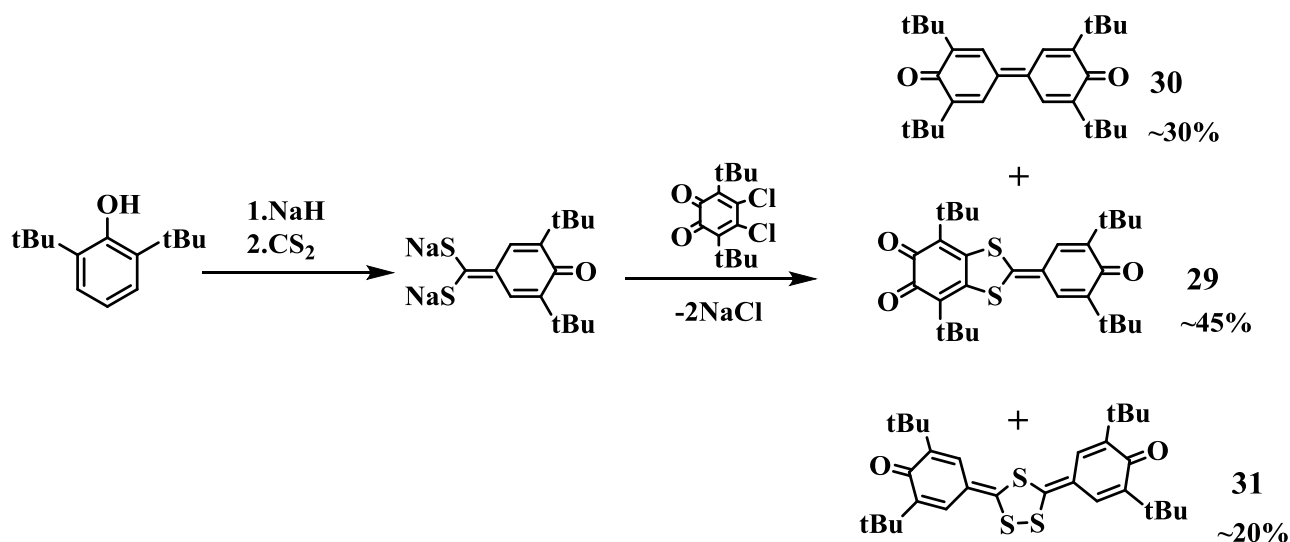


Схема 7

Наличие активной метиленовой группы у флуорена позволило использовать его в качестве синтона при получении соответствующего дитиолата. Из этого дитиолата был синтезирован о-хинон **32**, содержащий флуореновый фрагмент на периферии. (Схема 8). Увеличить выход целевого продукта удалось, применив иную синтетическую схему: на первой стадии в качестве депротонирующего агента был выбран *n*-BuLi, после добавления сероуглерода образовавшуюся литиевую соль дитиокарбоновой кислоты смешали с 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном (Схема 8).

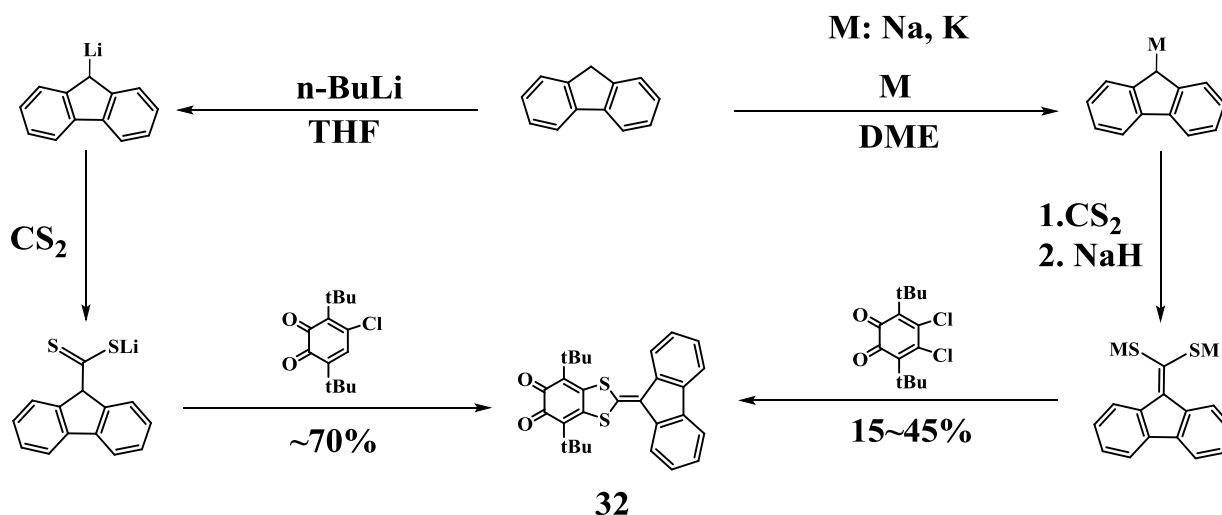


Схема 8

Аналогичным способом удалось синтезировать и соединение **34**, содержащее координационно-способный диазафлуореновый фрагмент на периферии. (Схема 9). Получение соответствующей соли дитиокарбоновой кислоты проведено в ТГФ, ввиду низкой растворимости исходного 4,5-диазафлуорена в диэтиловом эфире. По окончании реакции продукт **34** был выделен при помощи колоночной хроматографии с выходом порядка 50%.

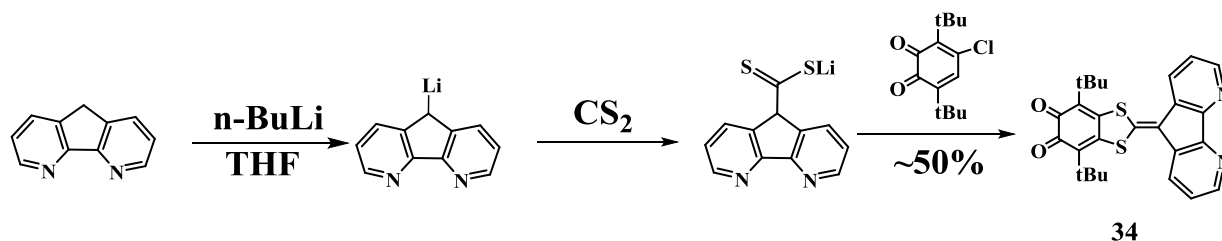


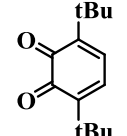
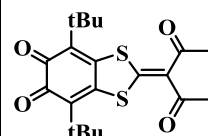
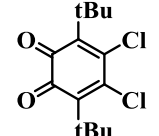
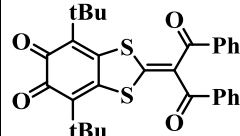
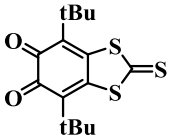
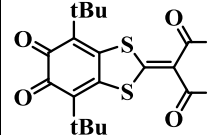
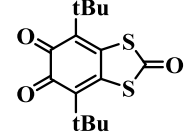
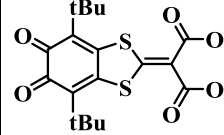
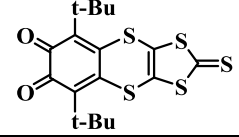
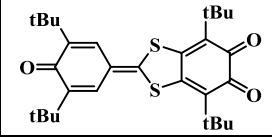
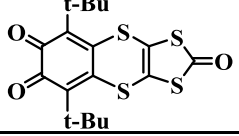
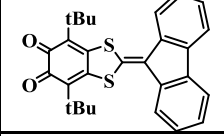
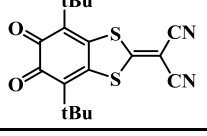
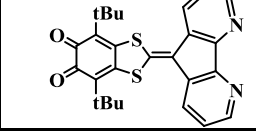
Схема 9

5. Исследование новых о-бензохинонов методами электронной спектроскопии и ЦВА

Оценку электрохимических свойств полученных о-хинонов проводили методом ЦВА в ацетонитриле, с использованием хлорсеребряного электрода сравнения. Первый потенциал восстановления для всех полученных соединений может быть соотнесен с одноэлектронным переходом $Q/SQ^{\cdot-}$. По данным ЦВА (Таблица 1), все полученные соединения являются более сильными акцепторами по сравнению с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном (**1**). Наиболее электроноакцепторными соединениями являются **13** ($E_1 = -0.17$ В) и **29** ($E_1 = -0.16$ В).

Таблица 1. Данные ЦВА для о-хинонов. (5×10^{-3} М), растворитель - CH_3CN , $V = 0.1$ V/s, 0.1 М NBu_4ClO_4 , Ag/AgCl/KCl .

* растворитель CH_2Cl_2 $V = 0.1$ V/s, 0.1 М NBu_4ClO_4 , Ag/AgCl/KCl .

№	Соединение	$E^1_{1/2 \text{ Red}}$	№	Соединение	$E^1_{1/2 \text{ Red}}$
1		-0.50	15		-0.31
3		-0.43	20		-0.32
4		-0.27	21		-0.39
6		-0.32	22		-0.39
8		-0.38	29		-0.16
11		-0.38	32		-0.48*
13		-0.17	34		-0.40*

Известно, что о-хиноны восстанавливаются в две одноэлектронные стадии. Соединение **29** демонстрирует четыре одноэлектронных квазиобратимых волны восстановления (Рисунок 3). Дополнительные две волны восстановления связаны с наличием редокс-активного фрагмента 2,6-ди-трет-бутил-п-хинонметид. Соотнести наблюдаемые редокс-процессы с восстановлением конкретных фрагментов молекулы оказалось весьма проблематично, поскольку молекула **29** имеет единую сопряженную π -систему, а, согласно литературным данным, п-

хинометидный и о-хиноновый фрагменты по отдельности имеют очень близкие редокс-характеристики.

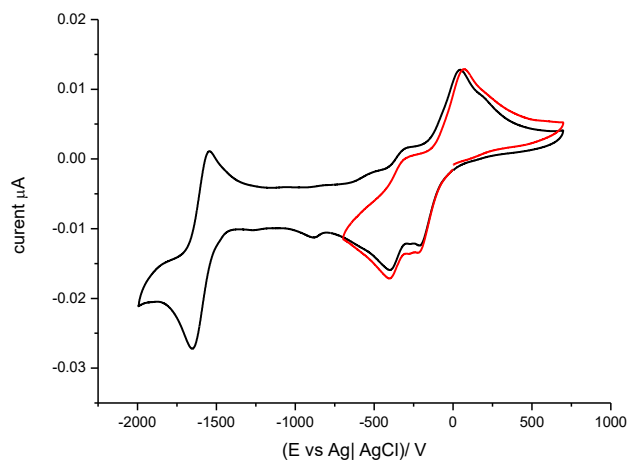


Рисунок 3. ЦВА соединения **29**

(2×10^{-3} M), CH₃CN $\nu = 0.1$ V/s, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl (sat.)).

6 Исследование восстановленных комплексов о-бензохинонов методом спектроскопии ЭПР

Подобно другим стерически экранированным о-хинонам, хиноны, синтезированные в ходе выполнения данной работы, могут претерпевать два последовательных одноэлектронных восстановления в растворе, превращаясь в семихиноны и катехолаты, соответственно. Показательной оценкой координационной способности о-хинонов как диоксоленовых лигандов являются реакции с одноэлектронными восстановителями, в роли которых могут выступать щелочные металлы, таллий и декакарбонилдимарганца.

При изучении парамагнитных производных моновосстановленных аддуктов синтезированных в ходе выполнения данной работы о-хинонов был обнаружен необычный для диоксоленовых лигандов тип изомерии. Известно, что семихиноновые комплексы SQMn(CO)₄ могут взаимодействовать с фосфинами. Мы обнаружили, что при добавлении PPh₃ к растворам карбонильных марганцевых комплексов **35** и **36** (Схема 9), спектр ЭПР конечной смеси представляет собой суперпозицию двух сигналов (Рисунок 4). Характер СТВ обоих сигналов типичен для семихиноновых аддуктов, содержащих в координационной сфере одно ядро марганца ⁵⁵Mn и одно ядро фосфора ³¹P. Мы полагаем, что причина возникновения

двух различных сигналов связана с особенностями геометрического строения о-хинонов **8** и **11**. Из-за излома плоскости шестичленного дитиольного цикла по линии, соединяющей атомы серы, эти хиноны обладают существенной асимметрией относительно плоскости диоксоленового сайта молекулы. При апикальном расположении фосфинового лиганда в комплексе с марганцем возможны две ориентации семихинонового лиганда: с цис- и транс-изгибом периферического серосодержащего фрагмента относительно фосфинового лиганда (Схема 9), что, в свою очередь, должно отражаться на величинах констант СТВ в спектре ЭПР.

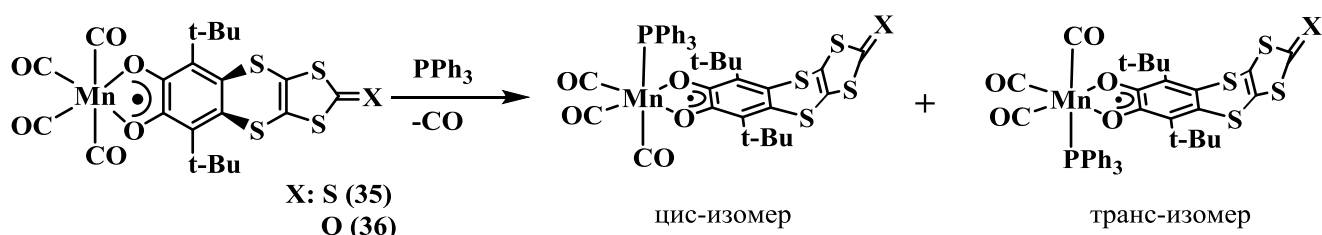


Схема 9. Взаимодействие комплексов **35** и **36** с PPh₃

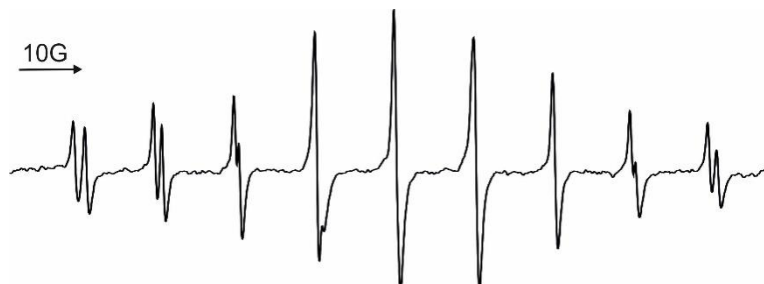


Рисунок 4. ЭПР спектр семихинолята Mn(CO)₃PPh₃ соединения **8**. Толуол, 293 К. g=2.0028, 2.0037, a(Mn)= 12.1, 12.5 [Гс], a(P)=37.15, 38.88.

Ещё одной особенностью синтезированных о-хинонов с аннелированными 1,3-дитиол-2-илиденовыми фрагментами является полностью сопряженная и делокализованная по всему углеродному скелету π -электронная система, что в спектрах ЭПР моновосстановленных парамагнитных семихиноновых производных проявляется в виде СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами периферического фрагмента. В качестве примера можно привести спектр литиевого семихинолята соединения **13**, в котором помимо СТВ с ядром $^{6/7}\text{Li}$, наблюдается взаимодействие с магнитными ядрами ^{14}N нитрильных групп аннелированного фрагмента (Рисунок 5).

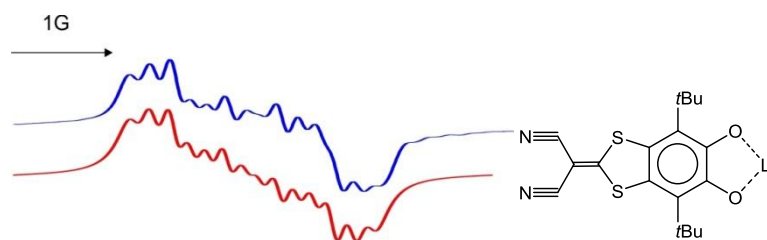
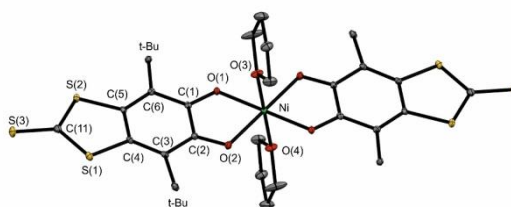


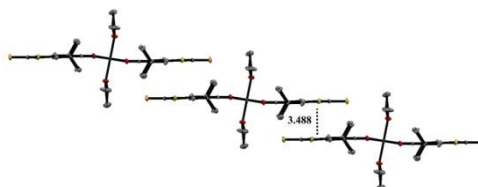
Рисунок 5. ЭПР спектр семихинолята лития соединения **13**. ТГФ, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0041$, $a(N)=0.17$ [Гс], $a(^7Li/^6Li)=0.47/0.18$ [Гс]

7 Получение комплексов на основе синтезированных о-бензохинонов

Многие из синтезированных о-хинонов обладают протяжённой π -электронной системой. Для оценки особенностей кристаллической упаковки таких аддуктов нами был синтезирован ряд металлокомплексов. Бис(о-семихиноновый) шестикоординационный комплекс никеля (II) (**37**) был получен по реакции окислительного присоединения карбонила никеля к хинону **4** в тетрагидрофуране. Молекулы в кристалле упорядочены таким образом, что между лигандами соседних молекул реализуется $\pi \dots \pi$ взаимодействие. Расстояние между плоскостями и центрами 1,3-дитиольных фрагментов составляет 3.488 Å и 3.573 Å, соответственно, таким образом, в кристалле **1** формируются бесконечные молекулярные цепочки (Рисунок 6 (**б**)).



а



б

Рисунок 6. Кристаллическая структура комплекса **Ni** соединения **37**

Синтез бис-семихинонового комплекса кобальта **40** с нейтральным азотным лигандом проводили путем добавления толуольного раствора карбонила кобальта к толуольному раствору, содержащему соединение **4** и 2,2'-бипиридил (Схема 10).

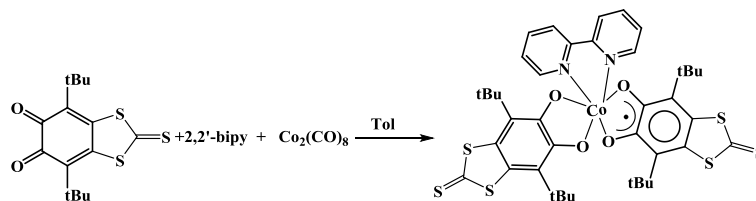


Схема 10. Взаимодействие **4** с 2,2-бипиридилом и карбонилем кобальта.

По данным РСА, полученный комплекс кобальта **40** при 100 К представляет собой аддукт, в котором один лиганд находится в анион-радикальной форме, а второй в катехолатной форме (Рисунок 7). Для лиганда, находящегося в анион-радикальной форме, длины связей С-О составляют 1.295 и 1.300 Å. В случае катехолатной формы длины связи С-О составляют 1.338 и 1.341 Å, соответственно. Также в кристалле комплекса **40** наблюдаются межмолекулярные $\pi \dots \pi$ взаимодействия между SQ лигандами соседних молекул. Расстояние между плоскостями 1,3-дителиол-2-тионовых циклов составляет 3.497 Å.

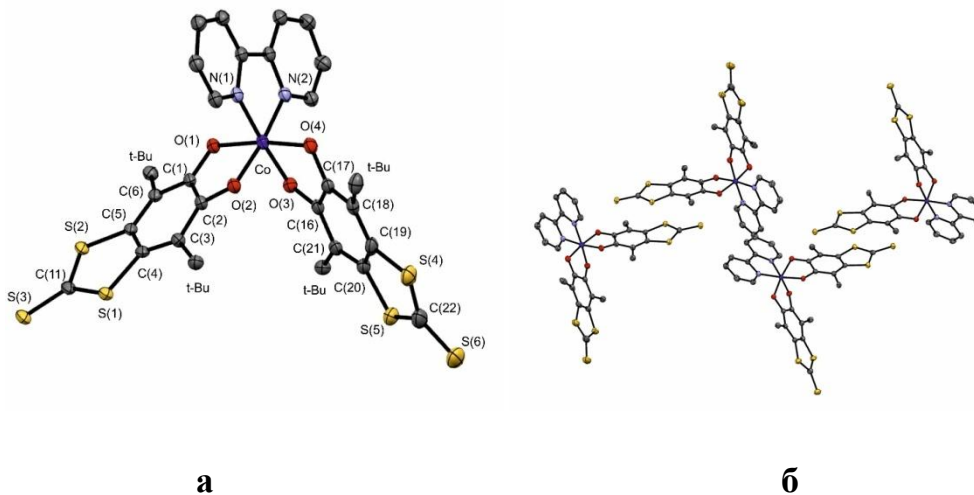


Рисунок 7. Молекулярное строение соединения **40**.

Высокотемпературное значение μ_{eff} комплекса **40** при 300 К составляет 3.42 μ_B (Рисунок 8). Такое значение значительно превышает μ_{eff} для чисто спиновой системы низкоспиновой формы комплекса, в которой трехвалентный атом кобальта связан с одним о-семихиноновым и одним катехолатным лигандом (1.73 μ_B). Наблюдаемое магнитное поведение комплекса **40** объясняется протеканием редокс-

изомерного перехода в широком температурном диапазоне. При этом полная конверсия низкотемпературной формы в высокотемпературную при 300 К не достигается, о чем свидетельствует низкое значение эффективного магнитного момента системы (4.58 μ_B).

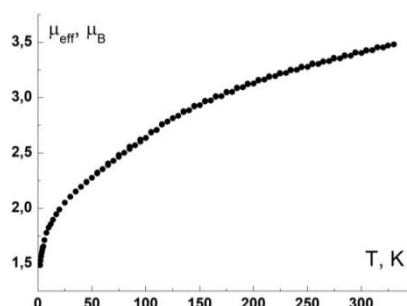


Рисунок 8. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения **40**.

По реакции 3 эквивалентов соединения **13** с 1 эквивалентом комплекса трис-семихинонового кобальта (Схема 11) по данным РСА образуется бис-семихиноновый комплекс кобальта **41**, содержащий в координационной сфере металла две молекулы ТГФ, находящиеся в *цис*-положении друг к другу. Данный комплекс является на данный момент первым примером подобного бис-семихинонового комплекса (Рисунок 12)

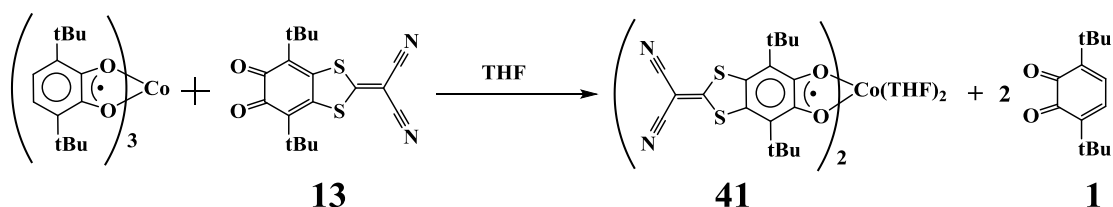


Схема 11. Взаимодействие **13** с трис-семихинолятом кобальта.

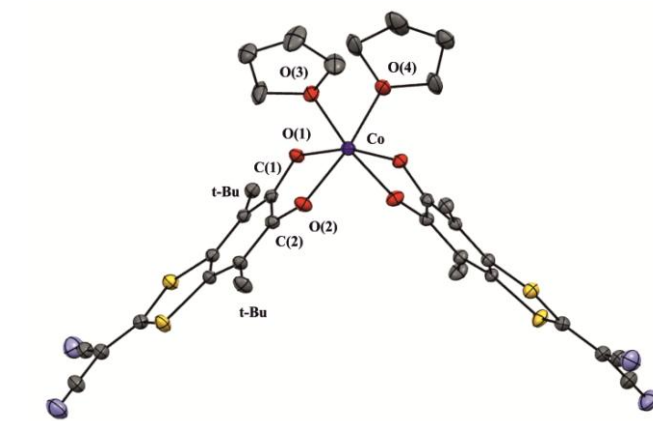


Рисунок 12. Молекулярное строение соединения **41**.

Синтез соединения **43** осуществляли при смешивании трис-(1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетоната)(H₂O)₂Dy(III) с о-хиноном **29** в CH₂Cl₂ (Схема 2.6.8).

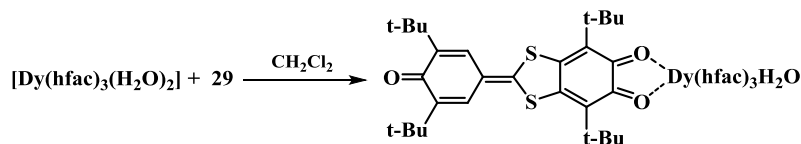


Схема 12. Взаимодействие Dy(hfac)₃ с **29**.

Полученный комплекс **43** был охарактеризован методом РСА. Диоксоленовый лиганд, по данным распределения длин связей в о-хиноновом цикле, находится в нейтральной форме и координирована на металлический центр Dy(III).

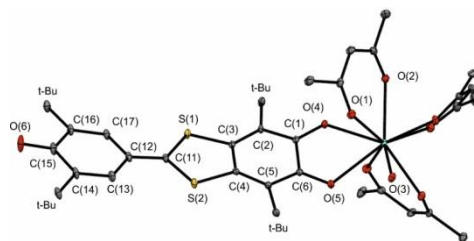


Рисунок 13. Молекулярное строение соединения **43**.

Также для данного комплекса были проведены исследования магнетохимических свойств. По данным изучения динамической магнитной восприимчивости комплекс продемонстрировал незначительную активность как SMM-система.

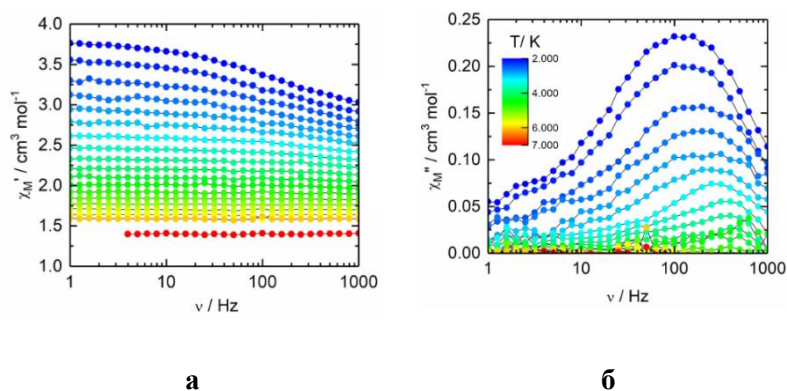


Рисунок 14. Частотная зависимость магнитной восприимчивости $\chi M'$ (а) и $\chi M''$ (б) между 2 и 7 К при 1600 Ое.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны удобные и эффективные синтетические подходы для получения о-бензохинонов, содержащих аннелированный 1,3-дитиольный цикл, связанный с различными функциональными группировками, в том числе редокс-активными, потенциально координационно-способными и т.п.
2. Синтезирован широкий ряд о-бензохинонов, содержащих аннелированный 1,3-дитиольный фрагмент, имеющий на периферии динитрильную, п-хинометидную и 1,3-дикетонатные группы (всего 13 соединений, все получены впервые). Особенностью полученных о-хинонов является практически плоская и жесткая геометрия скелета молекулы, при этом молекула обладает сопряженной π -электронной системой, делокализованной по всему скелету.
3. Изучены физико-химические свойства новых хинонов, в том числе продемонстрирована возможность использования этих соединений в качестве диоксоленовых лигандов. Присутствие спиновой плотности на периферических (1,3-дикетонатных и динитрильном) фрагментах лиганда свидетельствует о потенциальной возможности электронной коммуникации между металлофрагментами, связанными на разных сайтах бифункционального лиганда.
4. Синтезирован и охарактеризован ряд металлокомплексов кобальта, никеля, марганца, диспрозия с использованием новых о-хинонов как лигандов. Для марганцевых фосфино-карбонильных комплексов, содержащих семихиноновый лиганд, аннелированный фрагментом DMIT, обнаружен необычный для диоксоленовых лигандов тип изомерии, связанный с асимметрией лиганда относительно плоскости диоксоленового сайта.
5. Показано, что функционализация о-бензохинонов 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом с различными заместителями в 2-положении 1,3-дитиольного цикла увеличивает акцепторность о-хинона. Полученный в данной работе 2-(4,7-ди-трет-бутил-5,6-диоксо-5,6-дигидробензо[d][1,3]дитиол-2-илиден)малононитрил является наиболее сильным окислителем среди известных 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинонов.

6. Впервые синтезированы и охарактеризованы о-хиноновые производные, содержащие аннелированный тиетный цикл. Эти соединения являются первым примером устойчивых тиетных аддуктов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Norkov, S.V. Annulation of a 1,3-dithiole ring to a sterically hindered o-quinone core. Novel ditopic redox-active ligands / **Norkov, S.V.**, Cherkasov, A.V., Shavyrin, A.S., Arsenyev, M.V., Kuropatov, V.A., Cherkasov, V.K. // Beilstein journal of organic chemistry. – 2021. – Т. 17. – №. 1. – С. 273-282.
2. Норков С. В. Особенности замещения атомов хлора в 3,6-ди-*трет*-бутил-4,5-дихлор-*о*-бензохиноне в реакциях с *гем*-дитиолатами щелочных металлов. Новые *о*-хиноны и их свойства / **Норков С.В.**, Шурыгина М.П., Шавырин А.С., Румянцев Р.В., Куропатов В.А., Черкасов В.К. // Известия академии наук. Серия химическая. –2022. – №. 1. – С. 114-125.
3. Martyanov K. Field-induced single-molecule magnets of dysprosium involving quinone derivatives / Martyanov, K., Flores Gonzalez, J., **Norkov, S.**, Lefeuvre, B., Dorcet, V., Cherkasov, V., Cador, O., Kuropatov, V., Pointillart, F. // Magnetochemistry. – 2021. – Т. 7. – №. 2. – С. 24.
4. С. В. Норков, В. А. Куропатов , В. К. Черкасов синтез 4,7-ди-*трет*-бутил-2-тиоксобензо[d][1,3]дитиол-5,6-диона и изучение его семихинолятных И катехолатных комплексов.// Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров, 21 ноября 2018. – ИНЭОС, Москва. – с. 271.
5. С.В. Норков, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов «Синтез новых 4,7-ди-трет-бутил-2-илиденбензо[d][1,3]дитиол-5,6- дионов» // XXIV Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 17-20 мая 2016. – Нижний Новгород. – с. 159-160.
6. Norkov S.V., Reactions of 3,6-di(*tert*-butyl)-4,5-dichloro-1,2-benzoquinone with different 1,1-dithiolates. Synthesis new bifunctional O-quinones. // Marcovnicov congress on organic chemistry 21-28 july 2019.— P. 171.
7. Norkov S.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K .Reactions of 3,6-di(*tert*-butyl)-4,5-dichloro-1,2-benzoquinone with different 1,1-dithiolates. Synthesis Ni, Co, Fe complexes with new o-Benzoquinone ligand. / Norkov S.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K // International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures), 16–21 September, 2019 Nizhny Novgorod, Russia —P. 50
8. С. В. Норков, В. А. Куропатов , В. К. Черкасов Синтез новых 1,3-дитиол-2-илиден производных 3,6-ди-трет-бутил-*о*-бензохинона. Всероссийская научная конференция Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковника до наших дней. 17-20 января 2020—Москва, Россия—с. 143.

9. Norkov S.V. Annulation of 1,3-dithiol ring: pathway for versatile functionalization of o-quinones. / Norkov S.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K.

IX International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS", 16-20 August 2021, Nizhny Novgorod, Russia —P. 64.